

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-048941

(43)Date of publication of application : 18.02.1997

(51)Int.Cl.

C09D 11/18
B43K 7/00

(21)Application number : 07-202211

(71)Applicant : MITSUBISHI PENCIL CO LTD

(22)Date of filing : 08.08.1995

(72)Inventor : OSADA TAKAHIRO

(54) OIL-BASE BALLPOINT INK AND BALLPOINT PEN

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an oil-base ballpoint ink which does not undergo any degradation in writing performance even when a ballpoint pen contg. the ink is left uncapped by selecting an oil-base ballpoint ink contg. a specific org. solvent, a colorant, and a flocculant and having a specified viscosity.

SOLUTION: This ink contains an org. solvent having a vapor pressure of 0.2mmHg or lower at 20°C, a colorant, and a flocculant and has a non-Newtonian viscosity index of 0.2-0.5 and a viscosity of 200mPa.s or lower at 25°C and 50rpm. Examples of the solvent are benzyl alcohol, dipropylene glycol, propylene glycol monophenyl ether, triethylene glycol monobutyl ether, and tripropylene glycol monomethyl ether.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 09.10.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-48941

(43)公開日 平成9年(1997)2月18日

| | | | | |
|--------------------------|-------|--------|---------------|--------|
| (51)Int.Cl. ⁴ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
| C 0 9 D 11/18 | P U B | | C 0 9 D 11/18 | P U B |
| B 4 3 K 7/00 | | | B 4 3 K 7/00 | |

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 9 頁)

| | | | |
|----------|----------------|---------|---|
| (21)出願番号 | 特願平7-202211 | (71)出願人 | 000005957 三菱鉛筆株式会社 東京都品川区東大井5丁目23番37号 |
| (22)出願日 | 平成7年(1995)8月8日 | (72)発明者 | 長田 隆博 群馬県藤岡市立石1091番地 三菱鉛筆株式 会社研究開発センター内 |
| | | (74)代理人 | 弁理士 藤本 博光 (外1名) |

(54)【発明の名称】 油性ボールペンインキおよびボールペン

(57)【要約】

【課題】 キャップを外して放置しても筆記性能が低下しないいわゆるキャップオフ性能のすぐれた油性インキの特徴と低筆圧でボテが発生しない水性インキの特徴を兼備した油性ボールペンインキを提供する。さらに直流現象が生じない、書きはじめにインキのかたまりが転写されることがない、きれいな描線を描くことができ、書き味の良好なボールペンを提供する。

【解決手段】 蒸気圧が0.2mmHg(20℃)以下の有機溶剤、着色剤および凝集剤を含み、0.2~0.5の非ニュートン粘性指数、200mPa・s(25℃,50rpm)以下の粘度を有する油性ボールペンインキおよびこれを用いた直溜式油性ボールペン。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 蒸気圧が0.2 mmHg (20℃) 以下の有機溶剤、着色剤および凝集剤を含有し、0.2～0.5の非ニュートン粘性指数、200 mPa・s (25℃, 50 rpm) 以下の粘度を有する油性ボールペンインキ。

【請求項2】 (a) 蒸気圧が0.2 mmHg (20℃) 以下の有機溶剤、顔料分散剤および必要に応じて疎油性添加剤を含有してなり、かつステンレス、ブロンズなどの高い表面自由エネルギーを有する材料の表面に対する接触角が5～40°である自己疎液性ビヒクル；(b) 凝集剤；および(c) 顔料を含む0.2～0.5の非ニュートン粘性指数、200 mPa・s (25℃, 50 rpm) 以下の粘度を有する油性ボールペンインキ。

【請求項3】 (a') 蒸気圧が0.2 mmHg (20℃) 以下の有機溶剤、染料および必要に応じて疎油性添加剤を含有してなり、かつステンレス、ブロンズなどの高い表面自由エネルギーを有する材料の表面に対する接触角が5～40°である自己疎液性ビヒクル；および(b) 凝集剤を含む0.2～0.5の非ニュートン粘性指数、200 mPa・s (25℃, 50 rpm) 以下の粘度を有する油性ボールペンインキ。

【請求項4】 ボールとチップホルダーとからなるペン先、インキ収容管を具備する直溜式油性ボールペンにおいて、

蒸気圧が0.2 mmHg (20℃) 以下の有機溶剤、着色剤および凝集剤を含有し、0.2～0.5の非ニュートン粘性指数、200 mPa・s (25℃, 50 rpm) 以下の粘度を有するインキを充填してなるインキ収容管を具備することからなる油性ボールペン。

【請求項5】 ボールとチップホルダーとからなるペン先、インキ収容管を具備する直溜式油性ボールペンにおいて、(a) 蒸気圧が0.2 mmHg (20℃) 以下の有機溶剤、顔料分散剤および必要に応じて疎油性添加剤を含有してなり、かつステンレス、ブロンズなどの高い表面自由エネルギーを有する材料の表面に対する接触角が5～40°である自己疎液性ビヒクル；(b) 凝集剤；および(c) 顔料を含む0.2～0.5の非ニュートン粘性指数、200 mPa・s (25℃, 50 rpm) 以下の粘度を有するインキを充填してなるインキ収容管を具備することからなる油性ボールペン。

【請求項6】 ボールとチップホルダーとからなるペン先、インキ収容管を具備する直溜式油性ボールペンにおいて、(a') 蒸気圧が0.2 mmHg (20℃) 以下の有機溶剤、染料および必要に応じて疎油性添加剤を含有してなり、かつステンレス、ブロンズなどの高い表面自由エネルギーを有する材料の表面に対する接触角が5～40°である自己疎液性ビヒクル；および(b) 凝集剤を含む0.2～0.5の非ニュートン粘性指数、200 mPa・s (25℃, 50 rpm) 以下の粘度を有するインキ

を充填してなるインキ収容管を具備することからなる油性ボールペン。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はボールペン用インキおよびそれを用いた直溜式ボールペンに関する。

【0002】

【従来の技術】従来の油性ボールペンはインキが低蒸気圧の溶剤を主成分としており、キャップを外してペン先を露出しておいてもカスレや筆記不能を起こしにくい。インキが数千から1万 mPa・s の高粘度であるために高筆圧を必要として書き味が重く、長時間の筆記により指、腕、肩などが疲れやすい欠点がある。一方、水性ボールペンは、インキが低粘度であるために書き味が軽いが主溶剤が蒸発し易い水であるために、キャップを外してペン先を露出しておくともカスレや筆記不能を起こす欠点がある。また、筆記の際にペン先から流出したインキが転写もしくは浸透しきれなかったときに、チップホルダー付近に付着し、そのインキがペンの先端や紙面を汚すいわゆるボテ現象を防止することは油性ボールペンの課題である。特開平1-299880には有機溶剤の表面張力を規定したインキ粘度50～2000センチポイズ(25℃)の油性インキと水性インキとの特徴を兼備した油性ボールペンインキが開示されているが、必ずしも満足すべきものでない。最近、品質的にも経済的にも有利な点が多いものとして中粘度の水性インキが市場に進出しているが、油性インキのようにキャップを外しても筆記不能を起しにくいキャップオフ性能を満足するものでない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記の問題点を解決することであり、キャップを外して放置しても筆記性能が低下しないいわゆるキャップオフ性能のすぐれた油性インキの特徴と低筆圧でボテが発生しない水性インキの特徴を兼備した油性ボールペンインキを提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明の油性ボールペンインキは、つぎの(1)～(3)の構成を有する。

(1) 蒸気圧が0.2 mmHg (20℃) 以下の有機溶剤、着色剤および凝集剤を含有してなり、0.2～0.5の非ニュートン粘性指数、200 mPa・s (25℃, 50 rpm) 以下の粘度を有する油性ボールペンインキ。

(2) (a) 蒸気圧が0.2 mmHg (20℃) 以下の有機溶剤、顔料分散剤および必要に応じて疎油性添加剤を含有してなり、かつステンレス、ブロンズなどの高い表面自由エネルギーを有する材料の表面に対する接触角が5～40°である自己疎液性ビヒクル；(b) 凝集剤；および(c) 顔料を含む0.2～0.5の非ニュートン粘性指数、200 mPa・s (25℃, 50 rpm) 以下の

粘度を有する油性ボールペンインキ。

(3) (a') 蒸気圧が0.2 mmHg (20℃) 以下の有機溶剤、染料および必要に応じて疎油性添加剤を含有してなり、かつステンレス、ブロンズなどの高い表面自由エネルギーを有する材料の表面に対する接触角が5～40°である自己疎液性ビヒクル；および(b)凝集剤を含む0.2～0.5の非ニュートン粘性指数、200 mPa・s (25℃, 50 rpm) 以下の粘度を有する油性ボールペンインキ。

【0005】本発明の油性ボールペンは、つぎの

(4)～(6)の構成からなる。

(4) ボールとチップホルダーとからなるペン先、インキ収容管を具備する直溜式油性ボールペンにおいて、蒸気圧が0.2 mmHg (20℃) 以下の有機溶剤、着色剤および凝集剤を含有してなり、0.2～0.5の非ニュートン粘性指数、200 mPa・s (25℃, 50 rpm) 以下の粘度を有するインキを充填してなるインキ収容管を具備することからなる油性ボールペン。

(5) ボールとチップホルダーとからなるペン先、インキ収容管を具備する直溜式油性ボールペンにおいて、

(a) 蒸気圧が0.2 mmHg (20℃) 以下の有機溶剤、顔料分散剤および必要に応じて疎油性添加剤を含有してなり、かつステンレス、ブロンズなどの高い表面自由エネルギーを有する材料の表面に対する接触角が5～40°である自己疎液性ビヒクル；(b)凝集剤；および(c)顔料を含む0.2～0.5の非ニュートン粘性指数、200 mPa・s (25℃, 50 rpm) 以下の粘度を有するインキを充填してなるインキ収容管を具備することからなる油性ボールペン。

(6) ボールとチップホルダーとからなるペン先、インキ収容管を具備する直溜式油性ボールペンにおいて、

(a') 蒸気圧が0.2 mmHg (20℃) 以下の有機溶剤、染料および必要に応じて疎油性添加剤を含有してなり、かつステンレス、ブロンズなどの高い表面自由エネルギーを有する材料の表面に対する接触角が5～40°である自己疎液性ビヒクル；および(B)凝集剤を含む0.2～0.5の非ニュートン粘性指数、200 mPa・s (25℃, 50 rpm) 以下の粘度を有するインキを充填してなるインキ収容管を具備することからなる油性ボールペン。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明の油性ボールペンインキに用いる有機溶剤は0.2 mmHg (20℃) 以下の有機溶剤であり、具体的にはベンジルアルコール (1 mmHg/58℃)、ジプロピレングリコール (0.01 mmHg以下/20℃, 水溶)、プロレングリコールモノフェニルエーテル (0.01 mmHg以下/20℃)、トリエチレングリコールモノブチルエーテル (0.01 mmHg以下/20℃)、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル (0.03 mmHg/20℃) などがあげられる。また、ア

ジピン酸オクチル (0.001 mmHg/85℃)、セバシン酸ジブチル (0.001 mmHg/71℃)、セバシン酸ジオクチル (5 mmHg/240℃)、グリセリン (0.0025 mmHg/50℃)、ポリプロピレングリコール (分子量400～700)、グリセリン誘導体 (たとえばポリオキシプロピルトリオール、日本油脂社製“ユニオールTG-1000”、“ユニオールTG-2000”など) などがあげられる。

【0007】さらに、エチレングリコールモノフェニルエーテル (0.03 mmHg/20℃)、エチレングリコールモノベンジルエーテル (0.02 mmHg/20℃)、エチレングリコールモノ α -メチルベンジルエーテル (0.02 mmHg/20℃)、エチレングリコールモノ α -ジメチルベンジルエーテル (0.02 mmHg/20℃)、エチレングリコールモノメチルフェニルエーテル異性体混合物 (0.02 mmHg)、エチレングリコールモノジメチルフェニルエーテル異性体混合物 (0.02 mmHg/20℃)、エチレングリコールモノエチルフェニルエーテル異性体混合物 (0.02 mmHg/20℃)、エチレングリコールモノメチルベンジルエーテル異性体混合物 (0.02 mmHg/20℃)、エチレングリコールモノエチルベンジルエーテル異性体混合物 (0.02 mmHg/20℃)、エチレングリコールモノシクロヘキシルエーテル (0.01 mmHg/20℃)、エチレングリコールモノジヒドロ α -テルピニルエーテル (0.02 mmHg/20℃)、プロピレングリコールモノフェニルエーテル (0.03 mmHg/20℃)、プロピレングリコールモノベンジルエーテル (0.03 mmHg/20℃)、プロピレングリコールモノシクロヘキシルエーテル (0.04 mmHg/20℃)、プロピレングリコールモノテルピニルエーテル (0.02 mmHg/20℃)、

【0008】ジエチレングリコールモノフェニルエーテル (0.02 mmHg/20℃)、ジエチレングリコールモノベンジルフェニルエーテル (0.02 mmHg/20℃)、ジエチレングリコールモノエチルフェニルエーテル (0.02 mmHg以下/20℃)、エチレングリコールモノエチルベンジルエーテル (0.02 mmHg以下/20℃)、ジエチレングリコールモノシクロヘキシルエーテル (0.02 mmHg/20℃)、ジエチレングリコールモノメチルエーテル (0.18 mmHg/25℃)、ジエチレングリコールモノジヒドロ α -テルピニルエーテル (0.02 mmHg/20℃)、ジプロピレングリコールモノフェニルエーテル (0.02 mmHg/20℃)、ジプロピレングリコールモノベンジルエーテル (0.02 mmHg/20℃)、ジプロピレングリコールモノシクロヘキシルエーテル (0.03 mmHg/20℃)、ジプロピレングリコールモノテルピニルエーテル (0.02 mmHg/20℃) などがあげられる。これらの溶剤は使用量は、インキ中50～95重量%である。50重量%未満であるとキャップオフ性能が低下するので好ましくない。

【0009】本発明のインキに用いる自己疎液性を有するビヒクルとは、(a) 蒸気圧が0.2 mmHg以下の有機溶剤、顔料分散剤および必要に応じて疎油性添加剤を含有してなり、かつステンレス、ブロンズなどの高い表面自由エネルギーを有する材料の表面に対する接触角が $5 \sim 40^\circ$ であるビヒクル、または(a') 蒸気圧が0.2 mmHg以下の有機溶剤、染料および必要に応じて疎油性添加剤を含有してなり、かつステンレス、ブロンズなどの高い表面自由エネルギーを有する材料の表面に対する接触角が $5 \sim 40^\circ$ であるビヒクルである。これらのビヒクルには自己疎液性を損わない程度に樹脂、防錆剤、潤滑油などを加えることができる。

【0010】自己疎液性を有するビヒクルは、チップホルダーにぬれにくくなってボテ現象をひき起こすインキ液滴ができにくくなる。すなわちボテ現象を防止するためにはビヒクルは原理的に接触角 180° に近い数値が良いのであるが現実には 40° 以下が好ましい。その理由はインキに使用する有機溶剤はもととその表面張力 γ_L が小さいため臨界表面張力 γ_c との差が小さいので上述の 180° のような大きな接触角(θ)の値をとれないこと、およびインキ本来の筆記性などを考えると接触角 180° のような大きな値は好ましくないためである。接触角が 5° 以下であれば後述のインキ粘度に関係なくボテ現象が発生するので好ましくない。

【0011】自己疎液性ビヒクルは、構成する成分の各分子もしくはある分子が高エネルギー表面と接触するとき固体/液体界面に吸着して固体の臨界表面張力を下げて低エネルギー表面をつくり、固体表面に拡がらずぬれにくくなる。溶媒分子そのものの吸着膜の臨界表面張力 γ_c が溶媒の表面張力より小さくなる場合が自己疎液性溶媒であるが、溶媒自体に自己疎液性がない場合でも溶媒に溶解した溶質分子の吸着単分子膜の γ_c がその溶液の表面張力 γ_L より小さいと疎液性が得られる。このような溶質分子を疎油性添加剤(oleophobic additives)といい、このような吸着単分子膜を疎油性単分子膜(oleophobic monolayer)という。このように自己疎液性を発現するメカニズムは疎油性溶媒により或いは疎油性のない溶媒と疎油性添加剤とにより構成されるが、メカニズムを壊さない範囲でインキに必要な樹脂、防錆剤、潤滑油などを添加してもかまわない。また、界面活性剤の添加により表面張力を調整し、自己疎液性をコントロールすることも可能である。

【0012】その疎油性添加剤としては、パーフルオロアルキルリン酸エステル、アルキルリン酸エステルなどがあげられる。しかし、これらは溶剤との溶解性など相互作用によってその効果が異なるために溶剤の種類によって疎油性添加剤の選択が限定されるものである。たとえば、溶剤がポリプロピレングリコール(平均分子量400)やトリプロピレングリコールモノブチルエーテルの場合はパーフルオロアルキルリン酸エステルが好まし

く、エチレングリコールモノフェニルエーテル溶剤ではアルキルリン酸エステルが疎油性添加剤として効果がある。疎油性添加剤としては、液体の表面張力が 24 dyne/cm 以下のときはフルオルカーボンおよびシリコン油、また 24 dyne/cm を超えるときは、脂肪酸および他の脂肪族極性化合物がそれぞれ効果的である。また液体の表面張力が $30 \sim 32 \text{ dyne/cm}$ ならば分枝状および環状炭化水素の誘導体である極性化合物を使用できる。これらはビヒクルの粘度や、表面張力などにより必要に応じて、コントロールすることが可能である。

【0013】本発明のボールペン用インキに用いる着色剤は、通常、筆記具や塗料用インキに使用される染料や顔料を使用することが可能である。染料はビヒクルの成分となるが顔料はビヒクルの成分とならない。染料としては、塩基性染料、酸性染料、直接染料などはもちろん可溶化やマイクロカプセル化したものなどでも構わない。例えば、“バリファストブラック#1802”、“同#1805”、“同#3820”、“バリファストバイオレット#1701”、“バリファストイエローAUM”、“同#3104”〔以上オリエント化学工業(株)製〕、“スピロンバイオレットC-RH”、“スピロンブラックCMH special”、“スピロンイエローC-GNH”、“スピロンオレンジGRH”、“スピロンレッドBEH”〔以上保土ケ谷化学工業(株)製〕、オーラミン、ローダミン、メチルバイオレット、マラカイトグリーン、クリスタルバイオレット、ピクトリアブルーBOHなどが挙げられる。顔料としては、無機顔料や有機顔料をそのまま用いても良いし、樹脂や界面活性剤などで表面改質した加工顔料や分散トナーを使用しても構わない。例えば、酸化チタン、カーボンブラック、フタロシアニン系、アゾ系、アンスラキノン系、キナクリドン系、マイクロリースカラー〔チバガイギー(株)製〕、フジASカラー〔富士色素(株)製〕などがあげられる。添加量については特に制限はなく着色剤の溶解度や分散力に応じた量又は所望の色相や濃度に適した量であればよいが、この量は筆記文字や描線のかすれ現象や筆記性不良と深く関係し添加量が多すぎると本発明のインキの組成でも効果が減少し、少量の場合はかすれや筆記不能は極度に減少するがボールペンとしての描線の発色が劣り、通常0.5~50重量%の範囲で用いられる。

【0014】ビヒクル成分の顔料分散剤としては、ポリビニルブチラール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸、スチレン-マレイン酸樹脂などの一般的な顔料分散用の樹脂やオリゴマーを示すことができる。具体的にはICI製“ソルスバース”の樹脂、オリゴマー、積水化学工業(株)製のポリビニルブチラール“エスレックB BM-1”、“エスレックB BL-1”をあげることができる。また、アニオン、ノニオン、カチオンなどの界面活性剤を主にあるいは補助的に添加してもよい。

その含有量は、顔料の種類、インキの色の濃淡によって決められるもので、顔料に対して0.1~40重量%、インキ全量に対して0.05~20重量%範囲である。

【0015】本発明のインキに用いる凝集剤としては、無機系として合成微粉シリカ、ベントナイト、極微細沈降炭酸カルシウムなど；複合系としてベントナイトをカチオン性有機化合物で処理して結晶層間に介在している無機陽イオン、水和水が交換されて得られる有機ベントナイト（変性粘土）、表面処理炭酸カルシウムなど；有機系として、金属石鹸、水添加ヒマシ油、ポリアミドワックス、ベンジリデンソルビトール、アミドワックス、マイクロゲル、酸化ポリエチレン、アマニ重合油、脂肪酸二量体などの植物油重合油系；界面活性剤として硫酸エステル系（硫酸化油、高級アルコール、サルフェート）、非イオン系（脂肪酸エステル型、ポリエーテル型）などをあげることができる。具体的な商品名としてNLケミカルズ社製“ベントンSD-2”、“ベントン27”、日産ガードラー触媒(株)製“TIXOGEL VZ”、“TIXOGEL EZ”、SUD化学製“EX-0101”などの有機ベントナイト、水澤化学工業(株)製“ミスカシルP-801”、日本アエロジル(株)製“アエロジル380”、“アエロジルCOK84”などのシリカ系、光栄社油脂化学工業(株)“ターレンVA-100”、“VA-500”、“VA-800”、伊藤製油(株)製“ASA T-1”、“T-51”、“T-350F”などの脂肪酸ポリアミドなどがあげられる。その含有量は0.01~10%、好ましくは0.5~5%である。

【0016】本発明におけるインキは、ニュートン粘性指数 n が0.2~0.5(25℃)である。この n は次の流動方程式

$$S = \mu D^n$$

〔ただし、 S は剪断応力、 D は剪断速度を表す〕で定義される。剪断減粘性指数 n は、好ましくは0.2~0.4である。 n が0.5をこえると直流現象が発生し、0.2未満であるとインキの筆記性が悪くカスレや筆記不能を起こす。

【0017】本発明のインキの粘度は、200mPa・s(25℃、50rpm)以下であることが必要である。好ましくは100mPa・s(25℃、50rpm)以下、より好ましくは50mPa・s(25℃、50rpm)以下である。自己疎液性や接触角は時間のファクターが入っていないため平衡状態を表すものである。ビヒクルの自己疎液性を示せば原理的にはボテ現象はなくなるはずであるが実際には粘度が高い場合、液滴をはじく速度が遅くなり自己疎液性の効果が薄れてしまう。つまり、ボテ現象はビヒクルの自己疎液性（接触角）とインキの粘度の両方で決まるものであり、粘度200mPa・s以下、接触角が大きいとボテ現象はなくなるが、粘度が200mPa・sをこえて接触角が小さくなるとボテ現象が発生するという関係

になる。

【0018】本発明のボールペンは、ボールとチップホルダーとからなるペン先、インキ収容管、チップと該収容管をつなぐ継ぎ手などから構成され、該インキ収容管に前述した本発明のボールペン用インキを充填したものである。そして、チップホルダーに用いる材料は、油性インキに用いる溶媒の表面エネルギーよりも高いものが使用され、具体的には使用強度のあるステンレス、洋白など金属またはセラミックが用いられる。

【0019】本発明の油性ボールペンは、それに充填されるインキのビヒクルがチップホルダーに用いる高エネルギー表面（ステンレスなどの金属類）に対して自己疎液性を有することと、インキの粘性が200mPa・s以下であることにより、低筆圧でボテを起こさず、連続して長い線を書いてもチップの磨耗が少ないため掠れや筆記不能をおこさない。一般にインキは粘度を低くすることにより軽い書き味を実現することができるが、油性インキの場合粘度が低いと濡れ速度の増加や潤滑性の低下によりボテが増加する。チップ磨耗は高粘性の時は比較的少ないが粘度の低下に伴い増加してくる。200mPa・s以下は境界潤滑領域であり極度の磨耗が起きる。しかし本発明のようにインキに自己疎液性を付与することにより、ボールの回転時にインキがチップホルダーに濡れ難くなってボテが減少し、また同時にこのインキの自己疎液性のために金属などの固体表面に液体分子や疎油性添加剤が吸着しその配向分子の存在により潤滑性が向上して磨耗が減少するため滑らかで軽い書き味の油性ボールペンが得られる。インキの粘性は濡れ速度や潤滑性や書き味に影響する。上記インキのボテ防止効果は粘度の低下により現れる。数万から数千mPa・s位ではあまり変化がなく1000mPa・s以下でボテ防止効果が得られるが、200mPa・s以下で顕著にその効果が現れる。書き味も、粘度が数万から数千mPa・s位ではあまり変化が感じられないが1000mPa・s以下でよくなり、200mPa・s以下でより明確な向上が認められる。

【0020】本発明でいう高い表面自由エネルギーを有する材料とは、通常50~数千erg/cm²の表面エネルギーを有するもので一般に油性インキに使用される溶剤またはインキそのものによって容易にぬれてしまうものであり、具体的にはステンレス、ブロンズ、洋白などの金属、金属酸化物、金属塩やガラス、セラミックなどの非金属などをあげることができる。

【0021】本発明のインキは凝集剤、分散剤などに用いる樹脂以外必要に応じて他の樹脂、固着剤を用いることができる。これらの材料はビヒクルの自己疎液性を失わせるものであってはならない。このビヒクルに凝集剤、顔料などを混入してインキにした場合、凝集剤の凝集力により見掛上自己疎液性が失われるように見えることがあるので、インキの接触角の測定による疎液性の

評価は困難である。該インキはボールの回転により剪断応力が加わると凝集力が弱まり本来もっているビヒクルの自己疎液性が発現することになる。

【0022】これらの本発明に係わるインキは、ビヒクルが高い表面自由エネルギーを有する材料の表面に対し自己疎液性を有することが好ましい。前記溶剤自体が自己疎液性を有することが好ましいが、前記溶剤が自己疎液性をもたない溶媒の場合は疎油性添加剤を添加すればよく、基本的にビヒクル自体が高い表面自由エネルギーを有する材料の表面に対し自己疎液性を有することが理想である。

【0023】

【実施例】実施例、比較例によって本発明を更に詳細に説明する。インキの評価テストは下記のように行なった。また、試験に用いたボールペンは内径2.0mmのポリプロピレンチューブ、ステンレスチップ（ボールは超硬合金で、直径0.7mmである）を有するものである。このボールペンに実施例、比較例で得られたインキを充填し、下記の試験を行なった。

【0024】・自己疎液性；ステンレス板にインキまたはビヒクルを滴下した状態を顕微鏡観察して接触角を測定した。

粘度；E型粘度計（東京計器製 EMD型、EHD型）にて、25℃/50 rpmで測定した。比較例5のみ粘度が高いのでEHD型を用いた。

・ボテ；機械筆記試験機で100mの筆記後のチップ先端に付着したインクの量を目視にて比較評価（10本の平均）した。

◎…付着なし、○…付着少ない、△…付着やや多い、×…付着非常に多い

【0025】・書き味；フリーハンド筆記にて筆記感を*

(1)は“エスレックB BM-1”〔積水化学工業(株)製〕、

(2)は“エスレックB BL-1”〔 “ ” 〕

樹脂：

(1)は“PVP K-30”〔GAF(株)製〕

(2)は“PVP K-90”〔 “ ” 〕

【0027】溶剤：

溶剤(1)：エチレングリコールモノフェニルエーテル、(0.03mmHg/20℃)

溶剤(2)：ポリプロピレングリコール（分子量400）、(0.02mmHg/20℃以下)

溶剤(3)：トリプロピレングリコールモノブチルエーテル、(0.02mmHg/20℃以下)

溶剤(4)：ジエチレングリコールモノメチルエーテル、(0.18mmHg/25℃)

溶剤(5)：ベンジルアルコール、(1mmHg/58℃)

溶剤(6)：トリエチレングリコールモノブチルエーテ*

凝集剤：

(1)“ターレンBA-600”〔共栄社化学(株)製〕、

(2)親油性スメクタイト“SEN”〔コープケミカル(株)製〕、

*比較評価した。

・筆記性；フリーハンド筆記にてらせんを連続筆記をして描線状態を観察した。

・直流テスト；25℃、65%恒温室内に3日間ペン先を下向きに放置して、ペン先に付着したインキの量を目視にて比較評価。

付着量が少ない：○>△>×；付着量が多い

・キャップオフ性能；強制劣化試験として50℃~65℃の環境下にキャップをせずに1ヶ月放置後の筆記状態を比較評価。

○…良好、△…やや掠れる、×…筆記不能

・非ニュートン粘性指数(n)；E型粘度計（東京計器製 EMD型、EHD型）を用いて、粘度計回転数(R)に対する粘度(η)の値を求め、この両対数グラフの縦軸に粘度(η)、横軸に粘度計回転数(R)の値をプロットすることにより、その勾配(n-1)から指数(n)を求めた。

【0026】実施例、比較例で用いる表1に示す組成の成分はつぎのものである。

20 着色剤：

(1)は染料“バリファストブラック#3830”〔オリエント化学工業(株)製〕、(2)はカーボンブラック“プリンテックス#35”〔デグサ(株)製〕、

(3)は“アゾ顔料#1010”〔富士色素(株)製〕、(4)は“バリファストバイオレット#1701”〔オリエント化学工業(株)製〕、(5)は“バリファストエロー#1105”〔オリエント化学工業(株)製〕(6)は“スピロンブラックGMHsp”〔保土ケ谷化学工業(株)製〕を用いた。

30 顔料分散剤：ポリビニルブチラールを用いた。

※ル、(0.01mmHg/20℃)

溶剤(7)：エチレングリコールモノメチルエーテル、(9.7mmHg/25℃)

40 溶剤(8)：トリエチレングリコールモノエチルエーテル、(0.01mmHg/20℃以下)

疎油性添加剤：

(1)パーフルオロアルキルリン酸エステル“F-191”〔大日本インキ化学工業(株)製〕、(2)アルキルリン酸エステル“RL-210”〔東邦化学(株)製〕、(3)オレイン酸

(3) 親油性スメクタイト“SPN”〔 〃 (株) 製〕

【0028】実施例1～5、比較例1～7表1の配合(重量部で示す)でボールペンインキを調製した。このインキを充填したボールペンにより試験結果を表1に示す。比較例1はビヒクルのn値が大きい例、比較例2はn値が小さい例、比較例3は溶媒の蒸気圧の高い例、比較例4はビヒクルの接触角が5°未満の例、比較例5、*

*6は高粘度、n値が大きい例である。比較例7はn値が0.5以下でも粘度が200mPa・s以上である例である。これはインキ流路の毛管中でのインキの流れが悪くなり、カスレや筆記不能が起こる。

【0029】

【表1】

| | 実 施 例 | | | | | 比 較 例 | | | | | | |
|--------------------|-------|------|------|------|------|-------|------|------|------|-------|------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 着 色 剤 (1) | | 5.0 | | | | | 3.0 | | | | | |
| 〃 (2) | 6.0 | | 6.0 | | 6.0 | 6.0 | | 6.0 | 6.0 | | | 6.0 |
| 〃 (3) | | | | 4.0 | | | | | | | | |
| 〃 (4) | | | | | | | | | | 16.0 | 7.8 | |
| 〃 (5) | | | | | | | | | | 14.0 | 6.8 | |
| 〃 (6) | | | | | | | | | | 5.0 | 2.4 | |
| 分 散 剤 (1) | | | | 1.0 | | | | | | | | |
| 〃 (2) | 1.0 | | 1.0 | | 1.0 | 1.0 | | | 1.0 | | | 1.0 |
| 樹 脂 (1) | | | | | | | | | | 8.0 | 10.2 | |
| 〃 (2) | | | | | | | | | | 0.5 | 0.6 | |
| 溶 剤 (1) | | 57.7 | | | | | | | | 38.5 | 49.1 | |
| 〃 (2) | 10.0 | 10.0 | | | | | | 10.0 | 10.0 | | | 30.0 |
| 〃 (3) | | | | 10.0 | | | | | | | | |
| 〃 (4) | 80.8 | | | 83.2 | | | 92.9 | | | | | |
| 〃 (5) | | 19.3 | | | | | | | | 13.0 | 16.7 | |
| 〃 (6) | | | 89.7 | | | 90.0 | | | | | | 58.6 |
| 〃 (7) | | | | | | | 79.9 | | | | | |
| 〃 (8) | | | | | 90.8 | | | | 81.2 | | | |
| 疎油性添加剤 (1) | 0.1 | | 0.3 | 0.2 | | 0.2 | 0.1 | 0.1 | | | | 0.4 |
| 〃 (2) | | | | 0.1 | 0.2 | | | | | | 5.0 | 6.4 |
| 〃 (3) | | | | | | | | | | | | |
| 凝 集 剤 (1) | | 8.0 | | | | | | | | | | |
| 〃 (2) | 2.0 | | | 1.5 | 2.0 | | 4.0 | 4.0 | 1.8 | | | |
| 〃 (3) | | | 3.0 | | | 2.8 | | | | | | 4.0 |
| 粘 度 (mPa・s, 50rpm) | 34 | 74 | 116 | 26 | 72 | 59 | 168 | 18 | 52 | 10383 | 248 | 238 |
| 粘性指数 n | 0.47 | 0.38 | 0.38 | 0.49 | 0.31 | 0.58 | 0.19 | 0.49 | 0.45 | 0.99 | 0.99 | 0.25 |
| 接触角 (ビヒクル) | 26° | 18° | 35° | 28° | 34° | 35° | 35° | 25° | 5°> | 35° | 38° | 38° |
| ボ | ◎ | ○ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | — | ○ | × | △ | × | — |
| テ | ◎ | ○ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | — | ○ | × | △ | × | — |
| 着 色 味 | 軽い | 軽い | 軽い | 軽い | 軽い | 軽い | — | 軽い | 軽い | 重い | 軽い | — |
| 筆 記 性 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 | 悪い | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 | 悪い |
| 直 流 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | × | — | ○ | ○ | △ | × | — |
| キャップオフ性能 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | — | × | ○ | ○ | ○ | — |

【0030】参考例

中粘度水性インキの例を表2に示す。

【表2】

| | 参 考 例 |
|--------------------|-------|
| エオシン | 4.5 |
| アシッド フロキシシン P B | 1.0 |
| キサントゲン | 0.45 |
| 安息香酸ナトリウム | 1.0 |
| グリセリン | 10.0 |
| エチレングリコール | 21.0 |
| 精製水 | 62.05 |
| 粘 度 (mPa・s, 50rpm) | 119.3 |
| 粘性指数 n | 0.28 |
| 接触角 (ビヒクル) | 5°> |
| ボ テ | △ |
| 書 き 味 | 軽い |
| 筆 記 性 | 良好 |
| 直 流 | ○ |
| キャップオフ性能 | × |

*【0031】

【発明の効果】本発明のボールペン用インキは、ボテ現象、直流現象が生じないため書きはじめにインキのかたまりが転写されることなく、きれいな描線を描くことができる。また、キャップオフ性能がすぐれ、筆記中の書き味も良好である。

*

【手続補正書】

【提出日】平成7年9月13日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正内容】

【0016】本発明におけるインキは、非ニュートン粘性指数nが0.2～0.5（25℃）である。このnは次の流動方程式

$$S = \mu D^n$$

〔ただし、Sは剪断応力、Dは剪断速度を表す〕で定義される。非ニュートン粘性指数nは、好ましくは0.2～0.4である。nが0.5をこえると直流現象が発生し、0.2未満であるとインキの筆記性が悪くカスレや筆記不能を起こす。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0017

【補正方法】変更

【補正内容】

【0017】本発明のインキの粘度は、200mPa・s（25℃、50rpm）以下であることが必要である。好ましくは100mPa・s（25℃、50rpm）以下、より好ましくは50mPa・s（25℃、50rpm）以下である。自己疎液性や接触角は時間のファクターが入っていないため平衡状態を表すものである。ビヒクルが自己疎液性を示せば原理的にはボテ現象がなくなるはずであるが実際には粘度が高い場合、液滴をはじく速度が遅くなり自己

疎液性の効果が薄れてしまう。つまり、ボテ現象はビヒクルの自己疎液性（接触角）とインキの粘度の両方で決まるものであり、粘度200mPa・s以下、接触角が大きいとボテ現象はなくなるが、粘度が200mPa・sをこえて接触角が小さくなるとボテ現象が発生するという関係になる。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0025

【補正方法】変更

【補正内容】

【0025】・書き味；フリーハンド筆記にて筆記感を比較評価した。

・筆記性；フリーハンド筆記にてらせんを連続筆記をして描線状態を観察した。

・直流テスト；25℃、65%恒温室内に3日間ペン先を下向きに放置して、ペン先に付着したインキの量を目視にて比較評価。

付着量が少ない：○>△>×；付着量が多い

・キャップオフ性能；強制劣化試験として50℃、湿度65%の環境下にキャップをせずに1ヶ月放置後の筆記状態を比較評価。

○…良好、△…やや掠れる、×…筆記不能

・非ニュートン粘性指数（n）；E型粘度計（東京計器製 EMD型、EHD型）を用いて、粘度計回転数（R）に対する粘度（η）の値を求め、この両対数グラフの縦軸に粘度（η）、横軸に粘度計回転数（R）の値をプロットすることにより、その勾配（n-1）から指

(9)

特開平9-48941

数 n を求めた。